

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-356854

(P2000-356854A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラコード* (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/541		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/04		83/14	5 F 0 4 6
83/14		G 0 3 F 7/075	5 0 1
G 0 3 F 7/075	5 0 1		5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-163215

(22) 出願日 平成11年6月10日 (1999. 6. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平11-103689

(32) 優先日 平成11年4月12日 (1999. 4. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 杉田 光

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 齋藤 明夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

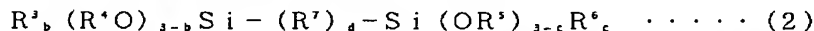
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜用組成物

(57) 【要約】

【課題】 レジストと反射防止膜の間に設け、レジストとの密着性と耐レジスト現像液性を兼ね揃え、更にはレジスト除去時の酸素アッシングに対して耐性の有るレジスト下層膜用組成物を得る。

【解決手段】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表\*

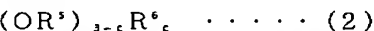


(R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0~2の数を示し、R<sup>7</sup>は酸素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、dは0または1を示し、nは1~6の数を示す。) からなる群より選

\* される化合物



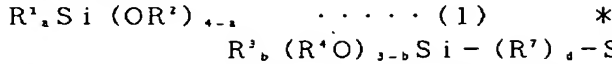
(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>5</sup>は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物



れる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方ならびに (B) 紫外光照射および/または加熱により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、R<sup>7</sup>は酸素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、dは0または1を示し、nは1~6の数値を示す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方ならびに(B)紫外光照射および/または加熱により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

【請求項2】 (A)成分が下記一般式(3)で表される化合物の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。

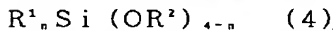


(R<sup>2</sup>は1価の有機基を示す。)

【請求項3】 (A)成分が下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物からなるシラン化合物の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。



(R<sup>2</sup>は、1価の有機基を示す。)



(R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、nは1~3の整数を示す。)

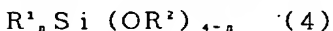
【請求項4】 (A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、(B)成分の含有量が1~30重量部であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項5】 組成物中に含有されるアルコールの含有量が5重量%未満であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項6】 下記一般式(3)で表される化合物の加水分解縮合物と下記一般式(4)で表される化合物の加水分解縮合物とを混合することを特徴とする請求項3記載のレジスト下層膜用組成物の製造方法。



(R<sup>2</sup>は、1価の有機基を示す。)



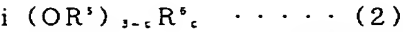
(R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、nは1~3の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレジスト下層膜用組成物に関し、さらに詳しくは、レジストパターンの再現

\* (R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。)および(A-2)下記一般式(2)で表される化合物



性に優れ、レジストとの密着性に優れ、レジストを露光した後使用する現像液に対する耐性に優れ、かつレジストの酸素アッシング時の膜減りの少ないレジスト下層膜用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用素子等のパターン形成には、リソグラフィ技術、レジスト現像プロセス、並びにレジスト現像後のパターン転写により、有機材料や無機材料の微細加工が行われている。しかしながら、半導体素子等の高集積化が進むとともに、露光工程でパターンを正確にレジストに転写することが困難となり、被基板加工工程で加工寸法に狂いが生ずることがある。そこで、加工寸法が狂う原因である定在波の影響を軽減する反射防止膜が、微細加工プロセスで必須となる。このような反射防止膜として、レジストと基板との間に形成する下層反射防止膜が挙げられる。

【0003】一方、シリコン酸化膜などの基板を加工する際、レジストパターンをマスクとするが、微細化とともにレジスト膜厚も薄膜化するためにレジストのマスク性が不足し、ダメージを与えずに酸化膜を加工することが困難となる。そこで、レジストパターンをまず酸化膜加工用下層膜に転写したのち、該膜をマスクとして酸化膜をドライエッチ加工するプロセスがとられる。酸化膜加工用下層膜とは、下層反射防止膜を兼ねるものや、反射防止膜の下層に形成される膜を指す。このプロセスでは、レジストと酸化膜加工用下層膜のエッチング速度が近い場合、レジストと該下層膜との間に、該下層膜を加工できるマスクを形成する必要がある。つまり、酸化膜上に、酸化膜加工用下層膜-下層膜加工用マスク-レジストの多層膜が構成されることになる。

【0004】下層膜加工用マスクに要求される特性として、掘引きなどのないレジストパターンが形成できること、レジストとの密着性に優れること、酸化膜加工用下層膜を加工する際に十分なマスク性があることが挙げられるが、すべての要求を満たす材料は見あたらない。

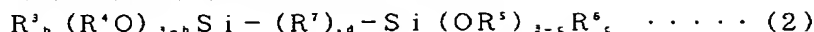
【0005】本発明は、上記問題点を解決するため、レジストの下層に設けることにより、レジストはがれがなくパターンの再現性を向上させ、アルカリおよびレジスト除去時の酸素アッシングに対して耐性の有るレジスト下層膜用組成物を提供することを目的とする。

【0006】本発明は、(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表

す。)および(A-2)下記一般式(2)で表される化合物



( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なってもよく、0~2の数を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 $d$ は0または1を示し、 $n$ は1~6の数を示す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(以下、「化合物(1)」という)の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方ならびに(B)紫外光照射および/または加熱により酸を発生する化合物(以下酸発生剤ともいう)を含有することを特徴とするレジスト下層膜用組成物に関するものである。

#### [0007] (A) 成分

##### (A-1) 成分

上記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1)において、 $R^3$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

[0008] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- $n$ -プロポキシシラン、トリ- $i$ -so-プロポキシシラン、トリ- $n$ -ブトキシシラン、トリ- $sec$ -ブトキシシラン、トリ- $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- $n$ -プロポキシシラン、フルオロトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、フルオロトリ- $n$ -ブトキシシラン、フルオロトリ- $sec$ -ブトキシシラン、フルオロトリ- $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -so-プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ- $sec$ -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、メチルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- $n$ -プロ

ポキシシラン、エチルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、エチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、エチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、エチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ- $n$ -プロポキシシラン、ビニルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、ビニルトリ- $n$ -ブトキシシラン、ビニルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、ビニルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 $n$ -プロビルトリメトキシシラン、 $n$ -プロビルトリエトキシシラン、 $n$ -プロビルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -プロビルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、 $n$ -プロビルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロビルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロビルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロビルトリフェノキシシラン、 $i$ -プロビルトリメトキシシラン、 $i$ -プロビルトリエトキシシラン、 $i$ -プロビルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $i$ -プロビルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、 $i$ -プロビルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロビルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロビルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロビルトリフェノキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリフェノキシシラン、 $sec$ -ブチルトリメトキシシラン、 $sec$ -ブチル- $i$ -トリエトキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリ- $n$ -プロポキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリ- $i$ -so-プロポキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリ- $n$ -ブトキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $sec$ -ブチル-トリフェノキシシラン、 $t$ -ブチルトリメトキシシラン、 $t$ -ブチルトリエトキシシラン、 $t$ -ブチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $t$ -ブチルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、 $t$ -ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $t$ -ブチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $t$ -ブチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $t$ -ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ- $n$ -プロポキシシラン、フェニルトリ- $i$ -so-プロポキシシラン、フェニルトリ- $n$ -ブトキシシラン、フェニルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、フェニルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリ

シドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロビルジメトキシシラン、ジ-n-プロビルジエトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-iso-プロビルジメトキシシラン、ジ-iso-プロビルジエトキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エ

トキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。(A-1)成分のうち、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランなどを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0009】(A-2)成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)のうち、R'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3

-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニルシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、一般式(2)においてR'が $-(CH_2)_n-$ の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジ

メトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニルシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分としては、上記(A-1)成分および(A-2)成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1)成分および(A-2)成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

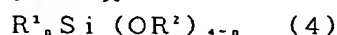
【0010】本発明において、(A)成分が下記①または②であること、特に②である場合がレジストに対する密着性がより良好である点で特に好ましい。①下記一般式(3)で表される化合物の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方



(R<sup>2</sup>は、1価の有機基を示し、具体例は前記一般式

(1)と同じである)②上記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物からなる

シラン化合物の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方



( $R^1$ および $R^2$ は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、具体例は一般式(1)と同じであり、 $n$ は1~3の整数を示す。)

上記②の場合一般式(4)で表される化合物(完全加水分解縮合物換算)は一般式(3)で表される化合物(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して0.5~30重量部、より好ましくは(B)成分の含有量が0.5~25重量部である。

【0011】化合物(1)を加水分解、部分縮合させる際に、 $R^1O-$ 、 $R^2O-$ または $R^3O-$ で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.3~2.5モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、レジスト下層膜用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。具体的には化合物(1)を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加する。この際触媒は有機溶剤中に予め添加しておいても良いし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいても良い。この際の反応温度としては、通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。これらの処理を施した溶液に(B)成分を添加することにより、本発明のレジスト下層膜用組成物が得られる。また、化合物

(1)を2種以上使用する場合には、(a)2種以上の化合物(1)を混合後に加水分解、縮合してもよいし、

(b)2種以上の化合物(1)をそれぞれ別個に加水分解、縮合した後混合して使用してもよいが、特に(b)が好ましい。

【0012】また、化合物(1)を加水分解、部分縮合させる際には、触媒を使用しても良い。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $i$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $i$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ

- $n$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $i$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $i$ -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(ア

セチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサ酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができ

る。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0013】上記触媒の使用量は(A)成分(完全加水分解縮合物換算)のそれぞれ100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。

#### 【0014】(B)成分

本発明において、酸発生剤としては、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤を挙げることができる。本発明で用いられる潜在性熱酸発生剤は、通常50~450℃、好ましくは200~350℃に加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。

【0015】上記スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩; ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベン

ジルー4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、などのベンジルスルホニウム塩；

【0016】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；

【0017】上記ベンゾチアゾリウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム テトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。さらに、上記以外の熱酸発生剤として、2, 4, 4, 6-テトラブプロシクロヘキサジエノン为例示できる。

【0018】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキ

シフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、サンエイド SI-L85、同SI-L110、同SI-L145、同SI-L150、同SI-L160（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0019】本発明で用いられる潜在性光酸発生剤は、通常1~100mJ、好ましくは10~50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物であり、光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキサリメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、（4-ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフル

オロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類；フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシ

クロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

【0020】本発明のレジスト下層膜組成物は、(A)成分および(B)成分を有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、ア

セトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジブプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジブプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；N-メチルホルムア

ミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0021】本発明のレジスト下層膜用組成物は、上記の有機溶剤を含有するが、化合物(1)を加水分解および/または部分縮合する際に同様な溶剤を使用することができる。

【0022】また、レジスト下層膜用組成物を構成するにあたり、組成物中のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。アルコールは、上記化合物(1)の加水分解および縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留等により除去する事が好ましい。

【0023】本発明のレジスト下層膜用組成物中における(B)成分の使用割合は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、1~30重量部、より好ましくは1~10重量部である。(B)成分の含有量が1重量部未満であるとレジスト掘り引きが増大し、(B)成分の含有量が30重量部を越えるとレジストパターンのアンダーカットが増大する。

【0024】本発明のレジスト下層膜用組成物はさらに下記のような成分を添加しても良い。

#### β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタジオン、3,5-ヘプタジオン、2,4-オクタジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタジオン等の1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、全溶剤の1~50重量%、好ましくは3~30重量%とすることが好ましい。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性等の特性が低下するおそれが少ない。

#### 【0025】その他

本発明で得られた膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm

μ、好ましくは10~20mμ、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えばポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体等を挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤等を挙げることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。

【0027】なお以下に示す方法でレジスト下層膜用組成物の評価を行った。

（レジストの密着性評価）シリコンウェハー上に反射防止膜（JSR製NFC B007）を塗布し、190℃のホットプレート上で1分間乾燥させた。次いで、レジスト下層膜を塗布した。さらに、レジスト下層膜上にレジスト（JSR製PFR3650）を塗布し、100℃で1分間乾燥させた。0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを有する石英製マスクを通して15秒間i線照射した。2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間現像した後の基板で、レジストパターンをSEMで観察し、レジストパターンの現像剥離が生じていない場合を「剥離なし」と判断した。

【0028】（レジストパターンの再現性評価）シリコンウェハー上に反射防止膜（JSR製NFC B007）を塗布し、190℃のホットプレート上で1分間乾燥させた。次いで、レジスト下層膜を塗布した。さらに、レジスト下層膜上にレジスト（JSR製PFR3650）を塗布し、100℃で1分間乾燥させた。0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを有する石英製マスクを通して15秒間i線照射した。2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間現像した後の基板で、レジストパターンをSEMで観察し、露光部にレジストの現像残りが生じず、矩形を

再現できている場合を「良好」と判断した。

【0029】（耐アルカリ性評価）レジスト下層膜を2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に1分間浸漬し前後での塗膜膜厚の変化が1nm以下の場合、「良好」と判断した。

（酸素アッシング耐性）レジスト下層膜をバレル型酸素プラズマ灰化装置（ヤマト科学製PR-501A）を用いて、200Wで15秒間O<sub>2</sub>処理し前後で膜厚の変化が3nm以下の場合、「良好」と判断した。

【0030】実施例1

（1）テトラメトキシシラン106.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル298gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次にマレイン酸2.1gを溶解させたイオン交換水50gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールを含む溶液を90gエバポレーションで除去したのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル643gを加えて溶液

（A）を得た。

（2）溶液（A）に、（B）成分として、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート5gを加えてレジスト下層膜用組成物を得た。得られたレジスト下層膜用組成物を0.2μm孔径のテフロン製フィルターで濾過した。

（3）スピンコート法でシリコンウェハー上に反射防止膜（JSR性NFC B007）を塗布し、190℃のホットプレート上で1分間乾燥させた後、上記（1）で得られた組成物をスピンコート方で塗布し、200℃のホットプレートで2分間乾燥を行いレジスト下層膜を形成した。得られたレジスト下層膜の膜厚を光学式膜厚計で測定したところ70nmであった。

（4）評価結果

レジストの密着性：剥離なし

レジストパターンの再現性：良好

耐アルカリ性：良好（膜厚変化0.1nm）

酸素アッシング耐性：良好（膜厚変化2.5nm）

【0031】（合成例1）テトラメトキシシラン107.7gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル359gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次にマレイン酸2.5gを溶解させたイオン交換水42gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル136g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を136gエバポレーションで除去し、反応液（A-1）を得た。

（合成例2）合成例1において、テトラメトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシラン96.4gを使用した以外は合成例1と同様にして、反応液（B-1）を

得た。

(合成例3) 合成例2において、マレイン酸の代わりにイソプロポキシチタンテトラエチルアセチルアセテート0.4gを使用し、予めメチルトリメトキシシランと混合しておいた以外は合成例1と同様にして、反応液(B-2)を得た。

#### 【0032】実施例2

(1) 合成例1で得られた反応液(A-1)95g、合成例2で得られた反応液(B-1)5gおよびトリフェニルスルホンウムトリフルオロメタンスルホネート0.3gを混合し十分攪拌を行った。得られた溶液を0.2μm孔径のテフロン製フィルターで濾過を行い、スピンコート法でシリコンウェハー上に塗布し、350℃のホットプレートで2分間乾燥を行った。塗膜の膜厚を光学式膜厚計で測定したところ95nmであった。

#### (2) 評価結果

レジストの密着性：剥離なし

レジストパターンの再現性：良好

耐アルカリ性：良好(膜厚変化0.3nm)

酸素アッシング耐性：良好(膜厚変化1.8nm)

#### 【0033】実施例3

(1) 合成例1で得られた反応液(A-1)95gと合成例3で得られた反応液(B-2)を使用した以外は、実施例2と同様にしてレジスト下層膜用組成物を調整し、塗膜を作製した。塗膜の膜厚を光学式膜厚計で測定\*

\*したところ70nmであった

#### (2) 評価結果

レジストの密着性：剥離なし

レジストパターンの再現性：良好

耐アルカリ性：良好(膜厚変化0.5nm)

酸素アッシング耐性：良好(膜厚変化1.6nm)

#### 【0034】比較例1

(1) 実施例1において溶液(A)にビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネートを添加しなかった以外は実施例1と同様にしてレジスト下層膜用組成物を調整し、塗膜を作製し評価を行った。塗膜の膜厚を光学式膜厚計で測定したところ70nmであった

#### (2) 評価結果

レジストの密着性：剥離あり

レジストパターンの再現性：不良(レジストの掘残あり)

耐アルカリ性：良好(膜厚変化0.1nm)

酸素アッシング耐性：良好(膜厚変化2.5nm)

#### 【0035】

【発明の効果】本発明のレジスト下層膜用組成物は、レジストパターンの再現性に優れ、レジストとの密着性に優れ、レジストを露光した後に使用する現像液に対する耐性に優れ、かつレジストの酸素アッシング時の膜減りの少ない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/075

5 1 1

C 0 8 K 5/54

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 3

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA03 AA04 AA08 AA14

AB16 AC01 AD01 BE00 BE07  
DA35

4J002 CP021 CP031 CP051 CP081

CP091 CP141 EB106 EN136

EU186 EV216 EV236 EV296

EV326 EW176 FD206 GP03

HA05 HA08

SF046 HA01